

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-229251

(43)Date of publication of application : 14.08.2002

(51)Int.Cl. G03G 9/08
G03G 9/087

(21)Application number : 2001-022532

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 30.01.2001

(72)Inventor : MAKUTA YOSHIHIRO

(54) TONER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a toner having a high offset temperature and excellent fluidity and preservability although it has a low fixing temperature to deal with a fast printing.

SOLUTION: The toner is a core-shell toner having a core layer and a shell layer. The core layer contains a coloring agent, a binder resin and a natural gas-based Fischer-Tropsch wax as a release agent showing an endothermic peak temperature of 70 to 100° C measured by a differential scanning calorimeter and having ≤ 3.5 μm volume average particle size. The shell layer consists of a polymerized material having the glass transition temperature higher than that of the binder resin which constitutes the core layer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-229251
(P2002-229251A)

(43) 公開日 平成14年 8 月14日 (2002.8.14)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
G 0 3 G 9/08	3 6 5	G 0 3 G 9/08	3 6 5 2 H 0 0 5
9/087			3 8 4

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2001-22532(P2001-22532)

(22) 出願日 平成13年 1 月30日 (2001.1.30)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内 2 丁目 6 番 1 号

(72) 発明者 幕田 善広

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目 2 番 1 号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

Fターム(参考) 2H005 AA06 AA15 AB06 AB07 CA14

DA05 DA06 DA10 EA03 EA05

EA10

(54) 【発明の名称】 トナー

(57) 【要約】

【課題】 高速印字に対応できるような低い定着温度を持つにもかかわらず、オフセット温度が高く、更に流動性及び保存性に優れたトナーを提供すること。

【解決手段】 離型剤として示差走査熱量計で測定される吸熱ピーク温度が70～100℃であり、且つ体積平均粒径が3.5 μm以下の天然ガス系フィッシャートロプシュワックス、着色剤及び結着樹脂を含有するコア層、且つ該コア層を構成する結着樹脂よりも高いガラス転移温度を有する重合体からなるシェル層で被覆されているコアシェル型トナーを使用する。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 コア層が離型剤、着色剤及び結着樹脂を含有し、且つ該コア層を構成する結着樹脂よりも高いガラス転移温度を有する重合体からなるシェル層で被覆されているコアシェル型トナーであって、該離型剤が、示差走査熱量計で測定される吸熱ピーク温度が70～100℃であり、且つ体積平均粒径が3.5μm以下の天然ガス系フィッシャートロブシュワックスであることを特徴とするトナー。

【請求項2】 シェル層の厚さが0.2μm以下であることを特徴とする請求項1記載のトナー。

【請求項3】 テトラヒドロフランによるソックスレー抽出法で測定されるゲル量が50～95%であることを特徴とする請求項1又は2記載のトナー。

【請求項4】 コア層が離型剤、着色剤及び結着樹脂を含有し、且つ該コア層を構成する結着樹脂よりも高いガラス転移温度を有する重合体からなるシェル層で被覆されているコアシェル型トナーの製造方法であって、該離型剤である示差走査熱量計で測定される吸熱ピーク温度が70～100℃の天然ガス系フィッシャートロブシュワックスを、コア層に含有される結着樹脂を製造するために用いられる重合性単量体中で、体積平均粒径が3.5μm以下に湿式粉碎して分散し、重合する工程を有するコアシェル型トナーの製造方法。

【請求項5】 重合性単量体中で、離型剤である天然ガス系フィッシャートロブシュワックスを湿式粉碎して分散させ、これに更に重合性単量体、着色剤を添加して得られるコア用単量体組成物を、分散安定化剤を含有する分散媒に添加して懸濁させた後、重合してコア層を製造し、更にシェル用単量体を添加して重合する工程を有する請求項4記載のコアシェル型トナーの製造方法。

【請求項6】 静電潜像が記録された感光体表面に請求項1～3記載のトナーを付着させて可視像にし、該可視像を転写材に転写することを特徴とする画像形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、トナーに関し、さらに詳しくは電子写真法、静電記録法等によって形成される静電潜像を現像するためのトナーに関し、特に定着性、オフセット性及び保存性に優れたトナー、該トナーの製造方法及び該トナーを用いた画像形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、電子写真装置や静電記録装置等の画像形成装置において形成される静電潜像は、先ず、トナーにより現像され、次いで、形成されたトナー像は、必要に応じて紙等の転写材上に転写された後、加熱、加圧、溶剤蒸気など種々の方式により定着される。トナーとしては、一般に、結着樹脂成分となる熱可塑性樹脂中に、着色剤、帯電制御剤、離型剤等を熔融混合し

2

て均一に分散させて組成物とした後、該組成物を粉碎、分級することにより着色粒子を得る粉砕法トナー、あるいは結着樹脂の原料である重合性単量体中に着色剤、帯電制御剤、離型剤等を溶解あるいは分散させ、重合開始剤を添加後、重合温度に加温し、重合して、必要に応じて会合した後に、濾過、洗浄、脱水、乾燥することにより着色粒子を得る重合トナーとが一般的に使用されている。

【0003】最近、トナーが使用される電子写真方式の複写機、プリンター等において、消費電力の低減化が望まれている。電子写真方式の中で、特にエネルギーを消費する工程は、感光体から紙などの転写材上にトナーを転写した後の定着工程である。一般に、定着のために熱ロールが使用され、電気により150℃以上にまで加温されており、この熱ロールの温度を下げることで、省エネルギーの観点から望まれている。また、複写速度及び印字速度の高速化が、パーソナルコンピュータのネットワーク化等が進む中で強く要求されてきている。こうした高速複写機や高速プリンターにおいて最も重要と考えられるのが、定着時間の短縮である。トナーの設計において、こうした要求に応えるには、結着樹脂のガラス転移温度を低下させれば良いが、ガラス転移温度を低下させると、保存中あるいは使用中のトナーボックス中で、トナーがブロッキングを起して、凝集体となり、いわゆる保存性の悪いトナーとなってしまう。

【0004】一方、電子写真方式では出力のカラー化も進んでおり、その場合、通常3又は4色のカラートナーを現像し、転写材に一度に、あるいは3又は4回に分けて転写した後に定着を行っている。このことから、白黒画像に比べると、定着するトナー層が厚くなり、トナーが均一に熔融しなくなる恐れがあるので、定着のために熱ロールの温度設定の変更無しで、均一に熔融するカラートナーとするためには、従来のトナーに比較して、定着温度付近での熔融粘度を低く設計する必要がある。トナーの熔融粘度を低くする方法としては、従来の結着樹脂に比べて、分子量を低くする方法、ガラス転移温度を下げる等の方法があるが、いずれの手法を採る場合でも、ブロッキングを起し易く、保存性の悪いトナーになってしまう。このように、トナーの定着温度の低下や印字速度の高速化やカラー化に対応できる方法と保存性は、逆相関関係にあるが、この逆相関関係を解決する方法として、トナー粒子をガラス転移温度の高いポリマーで被覆し、保存性を解決する、いわゆるカプセルトナーを用いる方法や結着樹脂に低融点の化合物、いわゆる離型剤を添加する方法が提案されている。

【0005】カプセルトナーの製造法として、例えば、特開昭61-118758号公報には、ビニル樹脂単量体と重合開始剤と着色剤とを含有する組成物を重合して芯粒子を得、この芯粒子の存在下に、芯粒子を形成するビニル樹脂単量体よりも同等以上の親水性を有し、且つ

(3)

3

該ビニル樹脂単量体が重合した時のガラス転移温度よりも高くなるビニル樹脂単量体を芯粒子に吸着させ、重合して殻を形成させる方法が開示されている。しかし、この方法では、芯粒子に殻を形成するためのビニル樹脂単量体を吸着させて成長させるので、芯粒子の内部にまで該ビニル樹脂単量体が浸透して重合するので、殻を形成するためのビニル樹脂単量体量が少ないと、芯粒子を殻で覆うことができないために保存性が問題となり、保存性を満足させる程度のビニル樹脂単量体を使用するとトナー全体のガラス転移温度が高くなるために定着性が問題となる。特開平2-259657号公報には、有機溶媒中に、カプセル化用重合体、帯電制御剤、及び2官能以上のアルコールとカルボン酸から得られる多官能ポリエステル化合物などの離型剤を溶解させた溶液中に、懸濁重合により調製した架橋トナー粒子を添加した後、貧溶媒を添加して、架橋トナー粒子の表面に、帯電制御剤と離型剤を含むカプセル化用重合体の被覆を形成する電子写真用トナーの製造方法が提案されている。しかし、この製造方法では、残留する有機溶媒の除去が困難であり、印字する際に臭気が発生し、問題となる。

【0006】一方、離型剤に関しては、特開昭49-65232号公報には数平均分子量が3000~4000のポリプロピレンワックスが記載されている。しかしながら融点が高く、定着性の改良には不十分である。特開昭59-218460号公報にはパラフィンワックスの存在下に、懸濁重合して製造する重合トナーが記載されている。しかしながらパラフィンワックスは融点がブロードなために、トナー表面がブリードし易く、流動性が低下する問題がある。特開昭60-230663号公報にはトナー粒径D2に対するワックスの粉碎粒径D1の比、 $D1/D2$ の範囲が0.4~2である静電像現像用トナーが記載されている。しかしながら、上述の範囲では、トナー粒子に対して、離型剤が十分に大きく、流動性の低下が問題となる。特開昭62-143061号公報には3 μ m以下のポリアルキレンを分散含有するトナーが記載されている。ポリアルキレンも融点が高く、また、ブロードであるので、定着性と流動性に問題がある。特開昭62-266562号公報、特開昭63-173067号公報には重合性単量体に離型剤を加熱溶解させて製造した重合トナーが記載されている。しかしながら、加熱溶解後の重合性単量体の粘度が上がり、水系分散媒体中で液滴を分散させる際に均一な液滴粒径を作製するのが困難になる。

【0007】また、特開平6-118699号公報には吸熱ピーク温度が90~120℃のワックスを含有する粉碎法トナーが、特開平8-44110号公報には吸熱ピーク温度が70~130℃のワックスを含有する粉碎法トナーが、特開平9-281748号公報にはフィッシュャートロブシュワックスを含有する粉碎法トナーが、特開2000-321815号公報には吸熱ピーク温度

4

が70~90℃のワックスを含有する粉碎法トナーが記載されている。しかしながら、粉碎法トナーではワックスを含有する結着樹脂を熔融混練するために、ワックスの吸熱ピーク温度が低いと、粉碎後のトナー粒子の表面にブリードして流動性が低下する問題があり、逆にワックスの吸熱ピーク温度が高いとトナーの定着性に問題があった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高速印字に対応できるような低い定着温度を持つにもかかわらず、オフセット温度が高く、更に流動性及び保存性に優れたトナー、該トナーの製造方法及び該トナーを用いた画像形成方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者は、この目的を達成すべく鋭意研究した結果、コアシェル型トナーのコア層に、特定範囲の吸熱ピーク温度及び特定の体積平均粒径を有する天然ガス系フィッシュャートロブシュワックスを含有させることにより、上記目的を達成できることを見だし、この知見に基づいて、本発明を完成するに至った。

【0010】

【発明の実施の形態】かくして本発明によれば、(1)コア層が離型剤、着色剤及び結着樹脂を含有し、且つ該コア層を構成する結着樹脂よりも高いガラス転移温度を有する重合体からなるシェル層で被覆されているコアシェル型トナーであって、該離型剤が示差走査熱量計で測定される吸熱ピーク温度が70~100℃であり、且つ体積平均粒径が3.5 μ m以下の天然ガス系フィッシュャートロブシュワックスであることを特徴とするトナー、

(2)シェル層の厚さが0.2 μ m以下であることを特徴とする(1)記載のトナー、(3)テトラヒドロフランによるソックスレー抽出法で測定されたゲル量が50~95%であることを特徴とする(1)又は(2)記載のトナー、(4)コア層が離型剤、着色剤及び結着樹脂を含有し、且つ該コア層を構成する結着樹脂よりも高いガラス転移温度を有する重合体からなるシェル層で被覆されているコアシェル型トナーの製造方法であって、該離型剤である示差走査熱量計で測定される吸熱ピーク温度が70~100℃の天然ガス系フィッシュャートロブシュワックスを、コア層に含有される結着樹脂を製造するために用いられる重合性単量体中で、体積平均粒径が3.5 μ m以下に湿式粉碎して分散し、重合する工程を有するコアシェル型トナーの製造方法。(5)重合性単量体中で、離型剤である天然ガス系フィッシュャートロブシュワックスを湿式粉碎して分散させ、これに更に重合性単量体、着色剤を添加して得られるコア用単量体組成物を、分散安定化剤を含有する分散媒に添加して懸濁させた後、重合してコア層を製造し、更にシェル用単量体を添加して重合する工程を有する(4)記載のコアシェ

(4)

5

ル型トナーの製造方法、(6) 静電潜像が記録された感光体表面に(1)～(3)記載のトナーを付着させて可視像にし、該可視像を転写材に転写することを特徴とする画像形成方法、が提供される。

【0011】以下、本発明について詳述する。本発明のトナーは、コア層を構成する結着樹脂よりも高いガラス転移温度を有する重合体からなるシェル層で被覆されているコアシェル型トナーである。コア層を構成する低いガラス転移温度の重合体を、それより高いガラス転移温度を有する重合体で被覆することにより、定着温度の低温化と保存時の凝集防止とのバランスを取ることができる。

【0012】コア層に含有される結着樹脂を製造するために用いられる重合性単量体として、モノビニル単量体が挙げられる。具体的にはスチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン等の芳香族ビニル単量体；アクリル酸、メタクリル酸；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸イソボニル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸イソボニル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリルアミド、メタクリルアミド等のアクリル酸又はメタクリル酸の誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン等のモノオレフィン単量体；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル；ビニルメチルケトン、メチルイソプロペニルケトン等のビニルケトン；2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン等の含窒素ビニル化合物；等のモノビニル単量体が挙げられる。モノビニル単量体は、単独で用いてもよいし、複数の単量体を組み合わせて用いてもよい。これらモノビニル単量体のうち、芳香族ビニル単量体や、芳香族ビニル単量体とアクリル酸もしくはメタクリル酸の誘導体との併用などが好適に用いられる。

【0013】結着樹脂を製造するにあたり、架橋性単量体や架橋性重合体などの架橋性化合物を重合性単量体と共に用いることはホットオフセット改善に有効である。架橋性単量体は、2以上の重合可能な炭素-炭素不飽和二重結合を有する単量体である。具体的には、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、及びこれらの誘導体等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート等のジエチレン性不飽和カルボン酸エステル；N,N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル等の2個のビニル基を有するその他のジビニル化合物；ペンタエリスリトールトリアリルエーテルやトリメチロールプロパントリアクリレート等の3個以上のビニル基を有する化合物等を挙

6

げることができる。架橋性重合体は、重合体中に2個以上のビニル基を有する重合体のことであり、具体的には、分子内に2個以上の水酸基を有するポリマー（水酸基含有ポリエチレン、水酸基含有ポリプロピレン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等）と、エチレン性不飽和カルボン酸（アクリル酸やメタクリル酸等）とのエステル等を挙げることができる。これらの架橋性単量体及び架橋性重合体は、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。使用量は、重合性単量体100重量部当たり、通常10重量部以下、好ましくは、0.1～2重量部である。こうした重合性単量体や架橋性化合物が重合して結着樹脂となる。

【0014】コア用単量体として、上述した重合性単量体と同じものを例示することができる。なかでも、ガラス転移温度が、通常0～80℃、好ましくは40～60℃の重合体を形成しうるものがコア用単量体として好適である。ガラス転移温度が高すぎると定着温度が高くなり、逆にガラス転移温度が低すぎると、保存性が低下する。通常、コア用単量体は前記モノビニル単量体又は架橋性化合物の中から選択し、その1種又は2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0015】シェル用単量体は、コア層を構成する重合体のガラス転移温度よりも高いガラス転移温度を有する重合体を与えるものであるのが望ましい。シェル用単量体を構成する単量体として、スチレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレートなどのガラス転移温度が80℃を超える重合体を形成する単量体をそれぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて使用することができる。

【0016】シェル用単量体からなる重合体のガラス転移温度が少なくともコア層用単量体からなる重合体のガラス転移温度よりも高くなるように設定する必要がある。シェル用単量体により得られる重合体のガラス転移温度は、トナーの保存安定性を向上させるために、通常50～130℃、好ましくは60～120℃、より好ましくは80～110℃である。コア層用単量体からなる重合体とシェル用単量体からなる重合体との間のガラス転移温度の差は、通常10℃以上、好ましくは20℃以上、より好ましくは30℃以上である。

【0017】コアシェル型トナーの体積平均粒径は特に限定されないが、通常2～10 μ m、好ましくは2～9 μ m、より好ましくは3～8 μ mである。また、体積平均粒径(d_v)／個数平均粒径(d_p)も特に限定されないが、通常1.7以下、好ましくは1.5以下、より好ましくは1.3以下である。

【0018】コアシェル型トナーのコア層とシェル層との重量比率は特に限定されないが、通常80/20～99.9/0.1で使用される。シェル層の割合が小さいと保存性が悪くなり、逆に、大きいと低温で定着し難くなることがある。

(5)

7

【0019】コアシェル型トナーのシェル層は、その平均厚みが、通常0.001~1 μ m、好ましくは0.003~0.5 μ m、より好ましくは0.005~0.2 μ mである。厚みが大きくなると定着性が低下し、小さくなると保存性が低下する恐れがある。なお、コアシェル型の着色粒子を形成するコア粒子はすべての表面がシェル層で覆われている必要はなく、コア粒子の表面の一部がシェル層で覆われているだけでもよい。コアシェル型トナーの粒子径及びシェル層の厚みは、電子顕微鏡により観察することができることがあり、その場合、観察写真から無作為に選択した粒子の大きさ及びシェル厚みを直接測ることにより得る。また、電子顕微鏡でコアとシェルとを観察することが困難な場合は、コア粒子の粒径及びトナー製造時に用いたシェルを形成する単量体の量から算定することができる。

【0020】本発明のコアシェル型トナーは、テトラヒドロフランによるソックスレー抽出法で測定されるゲル量（テトラヒドロフラン不溶分量ともいう）が、50~95%、好ましくは60~90%である。この量が多いと定着性が悪くなることがあり、逆に少ないと保存性が悪くなることがある。

【0021】本発明のコアシェル型トナーは、コア層に離型剤と着色剤とを含有する。本発明に使用することのできる離型剤は、示差走査熱量計で測定される吸熱ピーク温度が70~100℃、好ましくは75~95℃、更に好ましくは80~90℃であり、且つ体積平均粒径が3.5 μ m以下、好ましくは3 μ m以下、更に好ましくは2.5 μ m以下の天然ガス系フィッシュェートロブシュワックスである。吸熱ピーク温度は、上述した範囲にあると、トナーの定着温度を低く設定でき、且つトナーが定着ロールに付着し難くなる。70℃よりも低いと、流動性、保存性が低下し、一方100℃以上になると定着性が低下する。体積平均粒径は、これが3.5 μ mより大きいと定着性や保存性が低下し、更にトナーの粒径分布が広くなり、得られるトナーの収率が悪くなる。また、数平均分子量は特に限定されないが、400~600のものが好ましい。これが大きいと定着性が低下し、逆に小さいと流動性と保存性が低下することがある。ここで、本発明でいう吸熱ピーク温度とは、ASTM D 3418-82による示差走査熱量計により測定されるDSC曲線において、昇温時の吸熱ピーク温度のことをいう。トナー中に存在する離型剤の体積平均粒径は、例えば、トナーは溶解するが離型剤は溶解しない溶媒にトナーを溶解した後、離型剤をろ別して電子顕微鏡等で測定することができる。

【0022】上述した天然ガス系フィッシュェートロブシュワックスは、天然ガスを原料にしてフィッシュェートロブシュ法により製造されたものであって、一酸化炭素の触媒水素化により合成されたワックス状炭化水素である。そして構造的には、メチル分岐の少ない直鎖状の

8

ラフィンワックスである。このような天然ガス系フィッシュェートロブシュワックスは市販のものを使用しても良いが、所望する吸熱ピーク温度のものが無い場合は、市販のものを溶剤法、真空蒸留法、分別結晶化法等により、所望の吸熱ピーク温度になるように分留し、それを使用する。

【0023】天然ガス系フィッシュェートロブシュワックスの使用量は、トナー樹脂成分100重量部に対して通常0.5~20重量部、好ましくは1~15重量部用いる。この範囲より少ないと定着性が悪くなることがあり、逆に、この範囲より多いとトナー表面にワックスがブリードし易く、トナーの流動性が低下することがある。

【0024】本発明では着色剤として、カーボンブラック、チタンホワイトの他、あらゆる顔料及び／又は染料を用いることができる。黒色のカーボンブラックは、通常一次粒径が20~40nmであるものが好適に用いられる。20nmより小さいとカーボンブラックの分散が得られず、かぶりの多いトナーになることがある。一方、40nmより大きいと、多価芳香族炭化水素化合物の量が多くなって、環境安全上の問題が起こることがある。

【0025】フルカラートナーを得る場合、通常、イエロー着色剤、マゼンタ着色剤及びシアン着色剤を使用する。イエロー着色剤としては、アゾ系顔料、縮合多環系顔料等の化合物が用いられる。具体的にはC. I. ピグメントイエロー3、12、13、14、15、17、62、65、73、83、90、93、97、120、138、155、180及び181等が挙げられる。マゼンタ着色剤としては、アゾ系顔料、縮合多環系顔料等の化合物が用いられる。具体的にはC. I. ピグメントレッド48、57、58、60、63、64、68、81、83、87、88、89、90、112、114、122、123、144、146、149、163、170、184、185、187、202、206、207、209、251、C. I. ピグメントバイオレット19等が挙げられる。シアン着色剤としては、銅フタロシアニン化合物及びその誘導体、アントラキノン化合物等が利用できる。具体的にはC. I. ピグメントブルー2、3、6、15、15:1、15:2、15:3、15:4、16、17、及び60等が挙げられる。こうした着色剤の使用量は、結着樹脂又は重合性単量体100重量部に対して1~10重量部である。

【0026】上述した結着樹脂、離型剤及び着色剤の他に、コア層には、帯電制御剤、磁性材料等を含有することができる。帯電制御剤として、様々な帯電制御剤を用いることができ、例えば、ボントロンN01（オリエント化学社製）、ニグロシンベースEX（オリエント化学社製）、スピロンブラックTRH（保土ケ谷化学社製）、T-77（保土ケ谷化学社製）、ボントロンS-

(6)

9

34 (オリエント化学社製)、ボントロンE-81 (オリエント化学社製)、ボントロンE-84 (オリエント化学社製)、ボントロンE-89 (オリエント化学社製)、ボントロンF-21 (オリエント化学社製)、COPY CHARGE NX (クラリアント社製)、COPY CHARGE NEG (クラリアント社製)、TNS-4-1 (保土ケ谷化学社製)、TNS-4-2

(保土ケ谷化学社製)、LR-147 (日本カーリット社製)等の帯電制御剤、特開平11-15192号公報、特開平3-175456号公報、特開平3-243954号公報などに記載の4級アンモニウム(塩)基含有共重合体や特開平3-243954号公報、特開平1-217464号公報、特開平3-15858号公報などに記載のスルホン酸(塩)基含有共重合体等の帯電制御剤(帯電制御樹脂)が挙げられる。帯電制御樹脂は、結着樹脂との相溶性が高く、無色であり高速でのカラー連続印刷においても帯電性が安定したトナーを得ることができる点で好ましい。帯電制御剤は、結着樹脂又は重合性単量体100重量部に対して、通常、0.01~10重量部、好ましくは0.1~7重量部の割合で用いられる。

【0027】磁性材料としては、マグネタイト、γ酸化鉄、フェライト、鉄過剰型フェライト等の酸化鉄；鉄、コバルト、ニッケルのような金属あるいはこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、錫、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属との合金及びその混合物等が挙げられる。磁性材料は、コア用重合性単量体100重量部に対して、通常、1~100重量部、好ましくは5~50重量部の割合で用いられる。

【0028】また、着色剤のコア層中への均一分散等を目的として、オレイン酸、ステアリン酸等の滑剤；シラン系又はチタン系カップリング剤等の分散助剤；などを使用してもよい。このような滑剤や分散剤は、着色剤の重量を基準として、通常、1/1000~1/1程度の割合で使用される。

【0029】本発明のコアシェル型トナーは、そのままでも現像剤として使用することができるが、必要に応じて、流動化剤などの各種添加剤(外添剤)を加えて現像剤としてもよい。添加剤は、通常、トナーの表面に付着している。外添剤としては、各種の無機粒子及び有機樹脂粒子を挙げることができる。これらの中でも、シリカ粒子及び酸化チタン粒子が好ましく、疎水化処理されたシリカ粒子が特に好ましい。外添剤をトナーに付着させるには、通常、外添剤とトナーとをヘンシェルミキサーなどの混合器に仕込み、攪拌する。

【0030】本発明において、コア層にシェル層を被覆してコアシェル型トナーを製造する方法としては、スプレードライ法、界面反応法、in situ重合法、相

10

分離法などの方法を採用することができる。特にin situ重合法や相分離法が、製造効率の点から好ましい。

【0031】本発明におけるコアシェル型トナーのコア層は、重合性単量体中で離型剤であるフィッシャートロブシュワックスを湿式粉碎して分散させ、重合することによって結着樹脂を得、それに着色剤を加えて混練、粉碎することによっても製造することができるが、重合性単量体中で、離型剤であるフィッシャートロブシュワックスを湿式粉碎して分散させ、これに更に重合性単量体、着色剤を添加して得られるコア用単量体組成物を、分散安定化剤を含有する分散媒に添加して懸濁させた後、重合して製造する方が好ましい。

【0032】その際、重合性単量体中で湿式粉碎される離型剤であるフィッシャートロブシュワックスの湿式粉碎後の体積平均粒径が、通常3.5μm以下、好ましくは3.0μm以下、更に好ましくは2.5μm以下である。

【0033】湿式粉碎は、公知のメディア型湿式粉碎機を用いて行うことができる。前記メディア型分散機の具体的なものとして、アトライト(三井三池社製)、マイティミル(井上製作所社製)、ダイヤモンドファインミル(三菱重工社製)、ダイノミル(ウォリィ・A・バホフエン社製)、アベックスミル(コトブキ技研社製)等を挙げることができる。これらのうち、横置型のダイノミルは粘度変化を抑えて良好な分散ができるので、本発明の製造方法に好適である。

【0034】本発明のコアシェル型トナーにおいて、コア層は、公知の懸濁重合法、乳化重合法、分散重合法により製造することができる。これらの中でも、帯電性の制御に影響する乳化剤を使用せず、着色剤や離型剤等を均一に粒子内に取り込められ、一段階で目的の粒径を得ることができる懸濁重合法が好ましい。以下、懸濁重合法を例にして、トナーの製造法を説明する。

【0035】本発明における好ましいコアシェル型トナーは、重合性単量体中で、離型剤であるフィッシャートロブシュワックスを湿式粉碎して分散させ、これに更に重合性単量体、着色剤を添加して得られるコア用単量体組成物を、分散安定化剤を含有する分散媒に添加して懸濁させた後、重合してコア層を製造し、更にシェル用単量体を添加して重合して製造する。

【0036】本発明の製造方法に使用できる分散安定化剤としては、例えば、硫酸バリウム、硫酸カルシウムなどの硫酸塩；炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩；リン酸カルシウムなどのリン酸塩；酸化アルミニウム、酸化チタン等の金属酸化物；などの金属化合物や、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄等の金属水酸化物；ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ゼラチン等水溶性高分子；アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両

(7)

11

性界面活性剤等を挙げることができる。これらのうち、金属化合物、特に難水溶性の金属水酸化物のコロイドを含有する分散安定化剤は、重合体粒子の粒径分布を狭くすることができ、また洗浄後の分散安定化剤の残存量が少なく、画像に悪影響を及ぼすことが少ないので好適である。

【0037】難水溶性金属水酸化物のコロイドを含有する分散安定化剤は、その製法による制限はないが、水溶性多価金属化合物の水溶液のpHを7以上に調整することによって得られる難水溶性の金属水酸化物のコロイド、特に水溶性多価金属化合物と水酸化アルカリ金属塩との水相中の反応により生成する難水溶性の金属水酸化物のコロイドを用いることが好ましい。また、水溶性多価金属塩と水酸化アルカリ金属塩の反応比率は、水溶性多価金属塩に対する水酸化アルカリ金属塩の化学当量比をAとすると、 $0.4 \leq A \leq 1.0$ の範囲である。

【0038】難水溶性金属化合物のコロイドは、個数粒径分布D50（個数粒径分布の50%累積値）が $0.5 \mu\text{m}$ 以下で、D90（個数粒径分布の90%累積値）が $1 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。コロイドの粒径が大きくなると重合の安定性が崩れ、また、トナーの保存性も低下する。

【0039】分散安定化剤は、重合性単量体100重量部に対して、通常、0.1~20重量部の割合で使用する。この割合が低すぎると、重合体粒子の凝集物が生成し易くなることがあり、逆に、この割合が高すぎると、トナー粒径の分布が広がることがあるので、分級する必要が生じ、収率が低下する。

【0040】コア層を製造するために用いる重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4, 4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩、2, 2'-アゾビス-2-メチル-N-1, 1'-ビス（ヒドロキシメチル）-2-ヒドロキシエチルプロピオアミド、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス（1-シクロヘキサンカルボニトリル）等のアゾ化合物；メチルエチルパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、アセチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーブチルネオデカノエート、*t*-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、*t*-ヘキシルパーオキシピバレート、ジ-イソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-*t*-ブチルパーオキシイソフタレート、1, 1', 3, 3'-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート等の過酸化物類などを例示することができる。また、これら重合開始剤と還元剤とを組み合わせ

12

たレドックス開始剤を挙げることができる。

【0041】こうした中でも特に、使用される重合性単量体に可溶性油溶性の重合開始剤を選択することが好ましく、必要に応じて水溶性の重合開始剤をこれと併用することもできる。上記重合開始剤は、重合性単量体100重量部に対して、0.1~20重量部、好ましくは0.3~15重量部、更に好ましくは0.5~10重量部用いる。

【0042】また、コア層を製造するにあたり、更に分子量調整剤などを添加することもできる。分子量調整剤としては、例えば、*t*-ドデシルメルカプタン、*n*-ドデシルメルカプタン、*n*-オクチルメルカプタン等のメルカプタン類；四塩化炭素、四臭化炭素等のハロゲン化炭化水素類；などを挙げることができる。これらの分子量調整剤は、重合開始前、あるいは重合途中に添加することができる。分子量調整剤は、単量体100重量部に対して、通常、0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部の割合で用いられる。

【0043】コア層の重合は、重合転化率を、通常、80%以上、好ましくは85%以上、より好ましくは90%以上とする。重合転化率が80%未満の場合には、未反応のコア用重合性単量体が多量に残存しているので、シェル用重合性単量体を添加して重合しても、シェル用重合性単量体とコア用重合性単量体との共重合体コア粒子の表面を被覆することになるので、コア粒子とシェルとのTg差が小さくなりトナーの保存性が低下しやすくなる。

【0044】シェル用単量体を添加する際に、水溶性のラジカル開始剤を添加することがカプセルトナーを得やすくするために好ましい。シェル用単量体の添加の際に水溶性ラジカル開始剤を添加すると、シェル用単量体移行したコア粒子の外表面近傍に水溶性ラジカル開始剤が進入し、コア粒子表面に重合体（シェル）を形成しやすくなると考えられる。

【0045】水溶性ラジカル開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4, 4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩、2, 2'-アゾビス-2-メチル-N-1, 1'-ビス（ヒドロキシメチル）-2-ヒドロキシエチルプロピオアミド等のアゾ系開始剤；クメンパーオキシド等の油溶性開始剤とレドックス触媒の組合せ；などを挙げることができる。水溶性ラジカル開始剤の量は、水系媒体基準で、通常、0.001~1重量%である。

【0046】本発明の画像形成方法は、静電潜像が記録された感光体表面に前記のトナーを付着させて可視像にし、該可視像を転写材に転写することによって画像を形成することができる。

【0047】以下、画像形成方法を、図面を参照して詳細に説明する。尚、以下の説明は非磁性一成分現像方式

(8)

13

についてのものであるが、本発明の画像形成方法は、これに限定されず、磁性一成分現像方式、非磁性二成分現像方式、磁性二成分現像方式でも良い。図1に示すように、画像形成装置には、感光体としての感光ドラム1が矢印A方向に回転自在に装着してある。感光ドラム1は導電性支持ドラム体の外周面に光導電層を設けたものである。光導電層は、たとえば、有機系感光体、セレン感光体、酸化亜鉛感光体、アモルファスシリコン感光体などで構成される。

【0048】感光ドラム1の周囲には、その周方向に沿って、帯電手段としての帯電ロール3、潜像形成手段としてのレーザー光照射装置4、現像手段としての現像ロール7、転写手段としての転写ロール5及びクリーニング装置(図示せず)が配置されている。

【0049】帯電ロールは感光ドラムの表面をプラスまたはマイナスに様に帯電するためのものであり、帯電ロールに電圧を印加し、且つ帯電ロールを感光ドラムに接触させることにより、感光ドラムの表面を帯電させている。帯電ロール3はコロナ放電による帯電手段に置き換えることも可能である。

【0050】レーザー光照射装置4は、画像信号に対応した光を感光ドラムの表面に照射し、一様に帯電された感光ドラムの表面に所定のパターンで、光を照射して、光が照射された部分に静電潜像を形成する(反転現像の場合)、または光が照射されない部分に静電潜像を形成する(正規現像の場合)ためのものである。その他の潜像形成手段としては、LEDアレイと光学系とから構成されるものが挙げられる。

【0051】現像ロールは感光ドラム1の静電潜像にトナーを付着させ、可視像を形成するためのものであり、反転現像においては光照射部にのみトナーを付着させ、正規現像においては、光非照射部にのみトナーを付着させるように、現像ロールと感光ドラムとの間にバイアス電圧が印加される。

【0052】トナー10が収容される現像装置11内に、現像ロール7と供給ロール9とが設けられている。現像ロールは感光ドラムに一部接触するように近接して配置され、感光ドラムと反対方向Bに回転するようになっている。供給ロール9は現像ロール7に接触して現像ロールと同じ方向Cに回転し、現像ロールの外周にトナーを供給するようになっている。トナーの供給が円滑に行えるように供給ロールにも、通常、電圧が印加されている。

【0053】現像ロールの周囲において、供給ロールとの接触点から感光ドラムとの接触点までの間の位置に、層厚規制手段としての現像ロール用ブレード8が配置してある。このブレード8は、導電性ゴムやステンレス鋼で構成されており、トナーへの電荷注入を行うため、 $|200V| \sim |600V|$ の電圧が印加されている。そのために、ブレード8の電気抵抗率は10の6乗 $\Omega \cdot \text{cm}$

14

以下であることが好ましい。

【0054】画像形成装置の現像装置11には、前述の静電荷像現像トナー10が収容されている。転写ロール5は、現像ロールにより形成された感光ドラム表面のトナー像を転写材6に転写するためのものである。転写材としては、紙、OHPシート等が挙げられる。転写手段としては、転写ロール以外にコロナ放電装置や、転写ベルトなどを挙げることができる。

【0055】転写材に転写されたトナー像は、定着手段2によって、転写材に固定される。定着手段としては、通常、加熱手段と圧着手段とからなる。転写材に転写されたトナーを加熱手段により加熱しトナーを溶融させ、溶融したトナーを圧着手段により転写材の表面に押し付け固定する。

【0056】クリーニング装置は、感光ドラムの表面に残留した転写残りトナーを清掃するためのものであり、例えば、清掃用ブレードなどで構成される。なお、このクリーニング装置は、現像ロールによる現像と同時にクリーニングを行う方式を採用する場合には、必ずしも設置することを要しない。

【0057】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例のみに限定されるものではない。なお、部及び％は、特に断りのない限り重量基準である。

【0058】本実施例では、以下の方法で評価した。

【評価方法】

(体積平均粒径と粒径分布) 着色粒子の体積平均粒径(d_v)及び粒径分布即ち体積平均粒径と個数平均粒径(d_p)との比(d_v/d_p)は、マルチサイザー(ベックマン・コールター社製)により測定した。このマルチサイザーによる測定は、アパーチャー径: $100 \mu\text{m}$ 、媒体: イソトンII、濃度10%、測定粒子個数: 100000個の条件で行った。

【0059】(離型剤の吸熱ピーク温度) 天然ガス系フィッシュートロブシュワックスの吸熱ピーク温度は、ASTMD3418-82に準拠してDSCで測定した。DSC曲線は、温度速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温させたときに得られる曲線のピークトップを吸熱ピークとして測定した。測定の示差走査熱量計として、セイコー電子工業社製「SSC5200」を使用した。

【0060】(離型剤の分子量) 離型剤の数平均分子量(M_n)は、溶媒として α -ジクロロベンゼンを用い、濃度0.1重量%の離型剤の溶液試料を調製した。この試料を、カラムとして東ソー(株)製GMH-HT(60cm)とGMH-HTL(60cm)を連結したものをを用いたゲルパーミエーションクロマトグラフィー装置(ウォータース社製、GPC150C)によって、温度 140°C 、測定流量: $1.0 \text{ ml}/\text{min}$ で測定した。単分散ポリスチレン標準試料を用いて予め作成しておい

(9)

15

た検量線によって、ポリスチレン換算で数平均分子量 (Mn) を求めた。

(離型剤の粉碎粒径) 湿式粉碎した離型剤の粒径分布は、粒径分布測定装置 (SALD 2000A型、島津製作所株式会社製) により測定した。この粒径分布測定器による測定は、屈折率=1.60-0.10i、超音波照射時間=5分間、液滴測定時の分散媒としてスチレンモノマーを使用する条件で行った。

【0061】 (テトラヒドロフラン不溶分=ゲル量) トナーを1g精秤し、円筒ろ紙 (東洋ろ紙社製、86Rサイズ28×100mm) に入れ、それをソックスレー抽出器にかけ、テトラヒドロフラン溶媒を下部のフラスコに入れ、6時間抽出する。抽出後、抽出溶媒を回収し、抽出溶媒中に抽出された可溶性樹脂分をエバポレータにて分離後、精秤し、以下の計算からゲル量を算出する。

$$\text{ゲル量 (\%)} = ((T \times P - S) / (T \times P)) \times 100$$

T: トナーサンプル量 (g)

P: トナー中の顔料以外の比率

S: 抽出固形分量 (g)

(シェル厚) シェルが厚ければマルチサイザーや電子顕微鏡で測定が可能であるが、シェルが薄い今回の場合には以下の式を用いて算定した。

$$x = r (1 + (s \cdot \rho_1 / 100 \cdot \rho_2)) \cdot 1 / 3 - r$$

 但し、x: シェル厚み (μm)、r: シェル用単量体の添加前のコア粒径 (マルチサイザーの体積粒径: μm) の半径、s: シェル用単量体の添加部数 (コア単量体100重量部に対し)、 ρ_1 : コア層を構成する樹脂の密度 (g/cm³)、 ρ_2 : シェル層を構成する重合体の密度 (g/cm³) である。

【0062】 (定着温度) 市販の非磁性一成分現像方式のプリンター (16枚機) の定着ロール部の温度を変化できるように改造したプリンターで、トナーの画像評価を行い、定着率80%の温度を定着温度として評価した。定着試験は、プリンターの定着ロールの温度を変化させて、それぞれの温度での定着率を測定し、温度一定着率の関係を求めた。定着率は、改造プリンターで印刷した試験用紙での黒ベタ領域のテープ剥離操作前後の画像濃度の比率から計算した。すなわち、テープ剥離前の画像濃度をID前、テープ剥離後の画像濃度をID後とすると、

$$\text{定着率 (\%)} = (ID\text{後} / ID\text{前}) \times 100$$

である。テープ剥離操作とは、試験紙用の測定部分に粘着テープ (住友スリーエム社製スコッチメンディングテープ810-3-18) を貼り、一定圧力で押圧して付着させ、その後、一定速度で紙に沿った方向に粘着テープを剥離する一連の操作である。また、画像濃度は、McBeth社製反射式画像濃度測定機を用いて測定した。

(オフセット温度) 定着温度と同様に定着温度を変え

16

て、黒ベタを印字させ、オフセットの発生した時の定着ロール温度をオフセット温度とした。

【0063】 (流動性) 3種の篩 (目開き: 150、75、45 μm) をこの順に上から重ね、一番上の篩上に測定する現像剤を4g精秤して乗せる。この3種の篩を粉体測定機 (細川ミクロン社製; 商品名「パウダーテスター」) を用いて、振動強度4の条件で、15秒間振動した後、篩いを通じた現像剤の重量を測定し、以下の式にに入れて算出した。1サンプルにつき3回測定し、その平均値を流動性の指標とした。

算出式:

$$a = (150 \mu\text{m篩に残った現像剤重量 (g)}) / 4 \text{ g} \times 100$$

$$b = (75 \mu\text{m篩に残った現像剤重量 (g)}) / 4 \text{ g} \times 100 \times 0.6$$

$$c = (45 \mu\text{m篩に残った現像剤重量 (g)}) / 4 \text{ g} \times 100 \times 0.2$$

流動性 (%) = 100 - (a + b + c)

(保存性) 現像剤を容器に入れて、密閉した後、55℃の温度にした恒温水槽の中に沈め、一定時間経過した後、容器から静かに現像剤を取り出し、42メッシュの篩いの上にできるだけ構造を破壊しないように移し、粉体測定機 (細川ミクロン社製; 商品名「パウダーテスター」) を用いて、振動強度4.5の条件で、30秒間振動した後、篩い上に残った現像剤の重量を測定し、凝集現像剤の重量とした。全現像剤に対する凝集現像剤の重量の割合 (重量%) を算出した。1サンプルにつき3回測定し、その平均値を保存性の指標とした。

【0064】 (参考例) 吸熱ピーク温度が93℃であり、重量平均分子量が1000であり、数平均分子量が670である天然ガス系フィッシュートロブシュワックス (商品名「FT-100」、シェル・MDS社製) を分別結晶化法により精製を行い、吸熱ピーク温度が82℃であり、数平均分子量が470であるワックスA、吸熱ピーク温度が88℃であり、数平均分子量が600であるワックスB、吸熱ピーク温度が78℃であり、数平均分子量が430であるワックスCを得、吸熱ピーク温度が110℃であり、数平均分子量が1150であるワックスDを得た。同様に、吸熱ピーク温度が71℃であり、数平均分子量が500である天然ガス系フィッシュートロブシュワックス (商品名「FT-70」、シェル・MDS社製) を用いて、吸熱ピーク温度が60℃であり、数平均分子量が400であるワックスEを得た。

【0065】 (実施例1) 離型剤として、参考例で精製したワックスA10部を、スチレン90部中でメディア型湿式粉碎機を用いて湿式粉碎を行い、離型剤が均一に分散されたスチレン単量体離型剤分散液を調製した。粉碎した離型剤の粒径を粒径分布測定装置 (SALD 2000A型) で測定した。その結果、体積平均粒径は2.

50

(10)

17

4 μm であった。また、この分散液の固形分濃度は10%であった。次いで、先に得た離型剤分散液20部（スチレン含有量18部）、スチレン62.5部、*n*-ブチルアクリレート19.5部、一次粒径40nmのカーボンブラック（商品名「#25B」、三菱化学社製）7部、帯電制御剤（商品名「スピロンブラックTRH」、保土ヶ谷化学社製）0.5部、ガラス転移温度が94℃のポリメタクリル酸エステルマクロモノマー（商品名「AA6」、東亜合成化学工業社製）0.3部、ジビニルベンゼン0.6部、*t*-ドデシルメルカプタン1.2部を、通常の攪拌装置で攪拌、混合した。均一分散し、コア用単量体組成物（混合液）を得た。

【0066】他方、イオン交換水250部に塩化マグネシウム（水溶性多価金属塩）9.5部を溶解した水溶液に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム（水酸化アルカリ金属）5.8部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド（難水溶性の金属水酸化物コロイド）分散液を調製した。生成した上記コロイドの粒径分布をマイクロトラック粒径分布測定器（日機装社製）で測定したところ、粒径は、D50（個数粒径分布の50%累積値）が0.35 μm で、D90（個数粒径分布の90%累積値）が0.84 μm であった。このマイクロトラック粒径分布測定器による測定においては、測定レンジ=0.12~704 μm 、測定時間=30秒、媒体=イオン交換水の条件で行った。

【0067】一方、メチルメタクリレート（この重合体の計算ガラス転移温度=105℃）2部と水100部を超音波乳化機にて微分散化処理して、シェル用重合性単量体の水分散液を得た。シェル用重合性単量体の液滴の粒径は、得られた液滴を1%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液中に濃度3%で加え、マイクロトラック粒径分布測定器で測定したところ、D90が1.6 μm であつ *

18

*た。上記により得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液に、上記コア用重合性単量体組成物を投入し、液滴が安定するまで攪拌し、そこに重合開始剤：*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート6部を添加した後、エバラムイルダーMDN303V型（荏原製作所製）を用いて1.5, 000rpmの回転数で30分間高剪断攪拌して、単量体混合物の液滴を造粒した。この造粒した単量体混合物の水分散液を、攪拌翼を装着した10Lの反応器に入れ、90℃で重合反応を開始させ、重合転化率がほぼ100%に達したときに、サンプリングし、コアの粒径を測定した。この結果、7.1 μm であった。

【0068】前記シェル用重合性単量体の水分散液及び水溶性重合開始剤2, 2'-アゾビス（2-メチル-N-（2-ハイドロキシエチル）-プロピオンアミド）0.2部を蒸留水65部に溶解し、それを反応器に入れた。4時間重合を継続した後、反応を停止し、pH9.5の重合体粒子の水分散液を得た。上記により得た重合体粒子の水分散液を攪拌しながら、硫酸により系のpHを約5.0にして酸洗浄（25℃、10分間）を行った。次いで、濾過、脱水し、脱水後、洗浄水を振りかけて水洗浄を行った。その後、乾燥器（45℃）にて二昼夜乾燥を行い、トナーを得た。このトナーのゲル量は85%、体積平均粒径は7.1 μm であった。

【0069】上記により得られたトナー100部に、疎水化処理した平均粒子径12nmのシリカ（商品名「RX200」、日本アエロジル社製）0.8部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合して非磁性一成分現像剤を製造した。得られたトナーの特性及び印字試験の評価結果を表1に示す。

【0070】

【表1】

	実施例		比較例				
	1	2	1	2	3	4	5
離型剤	A	B	B	C	D	E	F
吸熱ピーク温度 (°C)	82	88	88	78	110	60	83
粉碎粒径 (μm)	2.4	3.2	2.0	2.5	3.3	3.1	2.6
トナー							
粒径 (μm)	7.1	7.5	7.6	7.3	7.8	7.6	7.7
シェル厚 (μm)	0.02	0.02	—	—	0.02	0.02	0.02
ゲル量 (%)	85	78	88	82	84	88	80
定着温度 (°C)	120	130	130	110	170	100	110
オフセット温度 (°C)	220<	220<	220<	220<	220<	190	220<
流動性 (%)	64	68	48	32	82	39	44
保存性 (%)	4	2	21	32	2	24	26

（実施例2、比較例1~5）実施例2では参考例で精製したワックスBを使用し、比較例1では参考例で精製したワックスBを使用し、且つシェル層を被覆しないでコアシェル構造とはせず、比較例2では参考例で精製したワックスCを使用し、且つシェル層を被覆しないでコアシェル構造とはせず、比較例3では参考例で精製したワ

ックスDを使用し、比較例4では参考例で精製したワックスEを使用し、比較例5では吸熱ピーク温度が83℃のマイクロクリスタリンワックスのワックスFを使用した以外は、実施例1と同様にしてトナーを得た。得られたトナーの特性及び印字試験の評価結果を表1に示す。

【0071】表1のトナーの評価結果から、以下のこと

(11)

19

が分かる。トナーがコアシェル構造でない比較例1及び2のトナーは、流動性及び保存性が悪くなる。吸熱ピーク温度が本発明で規定した範囲より高いワックスを使用した比較例3のトナーは、定着温度が高くなる。吸熱ピーク温度が本発明で規定した範囲より低いワックスを使用した比較例4のトナーは、オフセット温度が低くなり、流動性及び保存性も悪くなる。離型剤が本発明で規定した天然ガス系フィッシャートロブシュワックス以外のワックスを使用した比較例5のトナーは、流動性及び保存性が悪くなる。これに対して、本発明の実施例1～2のトナーは、定着温度が低く、オフセット温度が高く、更に流動性及び保存性に優れていることがわかる。

【0072】

【発明の効果】本発明によれば、高速印字に対応できるような低い定着温度を持つにもかかわらず、オフセット温度が高く、更に流動性及び保存性に優れたトナー、該

20

トナーの製造方法及び該トナーを用いた画像形成方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の画像形成方法に使用する画像形成装置の一態様を示す図

【符号の説明】

- 1・・・感光ドラム
- 3・・・帯電ロール
- 4・・・レーザー光照射装置
- 5・・・転写ロール
- 7・・・現像ロール
- 8・・・現像ロール用ブレード
- 9・・・供給ロール
- 10・・・トナー
- 11・・・現像装置

【図1】

